

高等纺织学校教材

制丝化学



苏州丝绸工学院主编

纺织工业出版社

高等紡織學校教材

制絲化學

蘇州絲綢工學院主編

紡織工業出版社

高等紡織基礎教材
制絲化學
蘇州絲綢工學院 主編

紡織工業出版社出版

(北京東長安街紡織工業部內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第16號

京華印書局印刷

新華書店科技發行所發行·各地新華書店經售

850×1168¹/₃₂ 開本·9⁸/₃₂ 印張·250千字

1961年5月初版

1961年5月北京第1次印刷·印數1~1000

定價(10)1.23元

前 言

为了进一步贯彻党的教育方针，培养具有相当水准的纺织工业科学技术人才，纺织工业部于一九五九年五月召开了高等和中等专业学校的教材编写工作座谈会，会后制订了一九五九、一九六〇两年的教材编写计划，并组织力量着手编写工作。由于各院校党委的积极领导，各地纺织工业厅(局)的重视和支持，许多教师和部分工程技术人员努力，这一工作已取得了很大成绩。已出版的教材经各院校使用后，一般反映较好。一九六一年三月纺织工业部为了贯彻中央指示，进一步解决教材的供应和提高教材质量，再次召开了教材工作座谈会，并在过去的基础上继续制订了一九六一、一九六二年的教材编写计划，目前正在组织力量逐步实现这个计划。

有组织、有领导、有计划地编写教材的工作，时间还不长，经验还不多，难免有一些不够完善的地方，需要不断充实和提高。因此，希望教师和学生在学习的过程中，读者在阅读以后，能对教材的内容不断提出宝贵意见，使这一套纺织专业教材日臻完善，质量日益提高，以适应纺织建设事业不断发展的需要。

本书由苏州丝绸工学院主编，经华东纺织工学院、杭州工学院、镇江蚕丝专科学校等校审查，并且还邀请上海纺织科学研究所、苏州纺织科学研究所、无锡纺织科学研究所，以及无锡有关工厂参加审查，最后定稿付印。

纺织工业部教材编审委员会

一九六一年五月

目 录

緒論	(8)
第一章 茧絲的蛋白质总論	(10)
第一节 茧絲的蛋白质	(10)
一、茧絲蛋白質的組成	(11)
二、 α -氨基酸	(22)
第二节 茧絲的形成	(39)
一、茧絲內的球狀蛋白和纖維狀蛋白	(39)
二、茧絲的形成	(42)
三、茧絲形成的力学过程	(44)
第三节 茧絲的性質	(47)
一、物理化学性質	(47)
二、化学性質	(48)
第二章 茧絲的組成和各成分的性质	(51)
第一节 絲胶	(51)
一、絲胶的提取	(52)
二、絲胶的元素組成和氨基酸的組成	(53)
三、絲胶的結構	(55)
四、絲胶的复合性	(55)
五、絲胶的性質	(59)
第二节 絲素	(74)
一、絲素的組成	(74)
二、絲素的性質	(81)
第三节 无机物(即灰分)	(95)
一、茧層中的灰分	(95)
二、生絲中的灰分	(96)
三、絲胶中的灰分	(96)

四、絲素中的灰分	(97)
五、灰分与茧絲的性質	(98)
第四节 其他物质	(98)
一、蠟和脂肪	(98)
二、色素	(99)
第三章 制絲用水	(103)
第一节 制絲用水的要求	(103)
一、对煮茧、繅絲用水的要求	(103)
二、对鍋爐用水的要求	(104)
第二节 天然水中的杂质	(104)
一、悬浮物質	(104)
二、胶体物質	(104)
三、溶解性物質	(105)
第三节 水中杂质对制絲工业的影响	(106)
一、水中杂质对煮茧、繅絲的影响	(103)
二、水中杂质对鍋爐的影响	(110)
第四节 pH 值对制絲工业的影响	(112)
一、pH 值对煮茧、繅絲的影响	(113)
二、pH 值对鍋爐的影响	(118)
第五节 制絲用水的檢驗	(118)
一、渾浊度	(118)
二、pH 值的測定	(119)
三、硬度的測定	(120)
第六节 制絲用水的处理	(127)
一、悬浮物的除去	(128)
二、溶解物的除去	(131)
第四章 茧和生絲的化学处理	(147)
第一节 处理的意義和目的	(147)
第二节 化学处理剂的分类和性能	(147)

一、处理剂的分类	(147)
二、处理剂的性能	(148)
第五章 纖維厂副产物的綜合利用	(156)
第一节 絲胶的利用(包括茧湯內的絲胶)	(157)
一、乳化剂	(158)
二、保护胶体	(158)
三、胶着剂	(158)
四、絲氨酸的提取	(158)
第二节 廢絲的利用	(158)
一、再生絲制取原理	(158)
二、氨基酸的提取	(159)
第三节 蚕蛹的利用	(160)
一、蚕蛹的組成	(161)
二、蛹油的利用	(161)
三、脫脂蛹的利用	(174)
四、蛹体中維生素的利用	(178)
五、蛹壳的利用	(179)
第六章 野蚕茧絲	(181)
第一节 野蚕茧絲的組成	(181)
第二节 野蚕茧絲的性质	(187)
一、物理性質	(187)
二、化学性質	(188)
第三节 野蚕茧的解舒处理和解舒剂	(192)

緒 論

第一节 制絲化学的目的和任务

“制絲化学”是一門应用科学，以化学的綜合知識来研究制絲工艺上有关的化学問題。開設这門課的目的是：

1. 在認識和掌握茧絲性能（特別是絲胶性能）的基础上，进行在制絲工艺过程中一系列有利于加工的处理。
2. 进行化学处理，改善或改变絲綢性能，来扩大蚕絲的使用范围，以滿足人民生活上的需要。
3. 充分發揮副产品物的綜合利用，以达物尽其用和增加国家財富的目的。

本課程的任务，是为制絲工艺服务，为祖国絲綢事业的大发展創造条件，通过这門課程的理論学习，結合生产知識，使学生能获得制絲化学方面的基本理論知識和实践知識，并应用到制絲工艺中去；同时为这方面的研究工作打好基础。

这本书的基本內容分六个部分叙述：

1. 茧絲的蛋白质总論；
2. 茧絲的組成及其性质；
3. 制絲用水；
4. 茧絲的化学处理；
5. 副产物的綜合利用；
6. 野蚕茧絲。

全书重点在“茧絲的組成及其性质”和“制絲用水”两章，因为絲胶和水是制絲工艺过程中最重要的两个环节。

第二节 制絲化学的發展簡史 和今后的方向

养蚕制絲起源于我国，已有四千余年的历史。当时已經掌握絲

胶性能进行纴絲。非但如此，即使解舒困难和非經化学处理不能纴絲的柞蚕茧，亦至少在三千余年前已被利用为織物原料。在副产物利用方面亦有比較悠久的历史，汉代已知用草木灰将茧壳脫胶而制成絲綿，将屑絲制成綿絲布(即現在的綿綢)。在絲綢印染方面，亦至少在三千年前已經知道絲綢的漂练和利用植物染料染絲的方法。从此可以知道，在古代，我国人民已具有一定的制絲化学知識。

我国絲綢虽有悠久的历史，但在解放前的百余年中，长期受三大敌人的压迫和摧殘，阻碍了絲綢工业的发展，产质量低，在国际市場上受到排挤，处境非常困难。解放以来，在党的正确领导和关怀下，絲綢工业飞跃发展，特別在 1958~1959 两年的大跃进中取得了偉大成就。在柞蚕茧絲方面，党和政府亦积极采取恢复和大力发展的方針，加强这方面的研究工作，改进制絲方法，逐步走向机械化自动化的道路。

随着絲綢工业的不断发展，生絲品质的提高，涉及化学方面的知識很多，所以制絲化学在制絲工艺过程中占着重要的地位。

近年来，在蚕絲方面做了不少試驗，对蚕絲有了进一步的認識，但还存在一些問題，如对絲胶的轉变、液状絹的纖維化，尚有待于今后的繼續研究。关于副产物的利用，在 1958、1959 两年的大跃进中，也获得了很大的成就，开辟了綜合利用的道路。但对这个潛在資源仍須繼續努力发掘，以达物尽其用的目的。

蚕絲虽是一种优良的織物原料，但亦存在着一些缺点，有待于今后的研究。柞蚕茧絲在煮茧纴絲方面虽已走上机械化的道路，但是藥物的处理方面，还要作进一步改进。

我們今后的任务是繁重的、艰巨的，也是光荣的。我們相信，在党的建設社会主义的总路綫的光輝照耀下，这个任务是一定能够出色地完成的。

第一章 茧絲的蛋白质总論

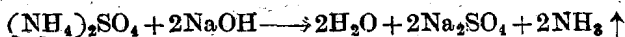
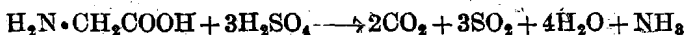
第一节 茧絲的蛋白质

茧絲的蛋白质是一种含氮量很高的天然蛋白质。它和其他天然蛋白一样，不是一种单纯的蛋白质，而是几种蛋白质混在一起。茧絲外表被复着一层可容于水的球状蛋白，而茧絲的内层为不溶于水的纖維状絲素蛋白，还有少量的复合蛋白质。茧絲的蛋白质含量随着原料茧的不同而有相当大的差别，但一般的桑蚕茧絲的平均蛋白质含量为 98.99%。由于茧絲中的蛋白质比較純淨（和其它自然界存在的蛋白质比較），并且容易取得，而結構比較簡單，研究比較容易，因此它一向被认为是研究蛋白质結構的对象。

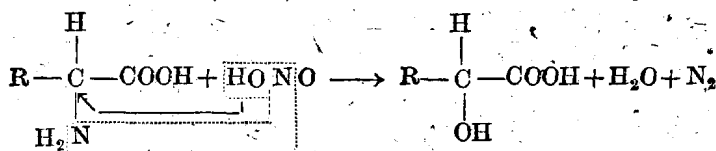
它的平均含氮量很高，占全量的 17.87%，所以它的蛋白质因数比一般的蛋白质因数（6.25）要小得多，只有 5.6。因此从氮量的測定，可以計算出茧絲中的蛋白质含量。

茧絲的含氮量的測定方法和原理是：以濃純硫酸分解茧絲，使其中的碳、氢两元素变为碳酸气和水，同时部分硫酸还原为二氧化硫；二氧化硫再将其中的氮还原为氨，与硫酸化合为硫酸銨。再与濃氢氧化鈉液共热，則硫酸銨被分解为氨。分解出来的氨通入已知当量濃度的酸液中（硫酸或盐酸均可）。然后測定酸液的殘余量，从而算出茧絲中的全氮量。1 毫升 0.1N 的酸液 $\equiv 0.0014$ 克的氮。

所起的化学反应如下：



茧絲的氨基氮測定方法的原理，是根据亚硝酸与蛋白质中氨基作用而放出游离氮。从收集的游离氮而計算氨基氮量。反应式如下：



一、茧絲蛋白质的組成

(一) 茧絲蛋白質的元素組成

茧絲蛋白质（指絲胶和絲素的綜合）的元素組成：茧絲既是一种含氮量很高的蛋白质，那么它的元素組成是怎样呢？茧絲蛋白质的元素組成，因蚕品种的不同，分析数据略有上下，但差值不大。下面是茧絲蛋白质的元素分析平均值：

碳：46.35~47.55%

氧：27.67~29.60%

氢：5.97~6.47%

氮：17.38~18.65%

硫：0.15%

茧絲蛋白质的元素定性分析，是先用氧化銅使茧絲中的氢和碳氧化为氧化物，即二氧化碳和水。然后再用鈉熔法将茧絲的元素变为简单的无机物如： Na_2S ， NaCN ， NaX ，再用一般的分析方法进行分析。

(二) 茧絲蛋白質的氨基酸組成

茧絲蛋白质分子是由上述五种元素結合成 17 种不同的氨基酸。根据分析茧絲蛋白质水解液的结果，它的氨基酸組成如下：

此处必須指出，表 1 中所列举的茧絲的氨基酸組成数据，并不绝对正确地等于茧絲中的氨基酸的实际情况。其原因是：

1. 蛋白质在水解过程中，有部分氨基酸被酸、碱或分析试剂所破坏，因此不可能在分析过程中无損失地測定其中全部的氨基酸含量。

2. 由于測定者用的方法不同，以致对于同一蛋白质的同一氨基酸得到了各种不同的数值。这种情况在文献中經常可以看到，不

同研究者所得出的絲蛋白質氨基酸組成並不一致。

表 1 100 克茧絲中所含的各种氨基酸百分率

氨基酸名称	含量	氨基酸名称	含量
乙氨酸	33.6	谷氨酸	2.1
丙氨酸	25.0	絲氨酸	16.0
亮氨酸	1.0	苏氨酸	3.0
异亮氨酸	1.5	苯丙氨酸	1.1
纈氨酸	3.2	酪氨酸	12.4
精氨酸	1.7	脯氨酸	0.5
賴氨酸	1.2	蛋氨酸	0.2
天門冬氨酸	5.5	色氨酸	0.5
組氨酸	0.7		

3. 此外，每一研究者所用的茧絲，因产地的不同，可能有不完全相同的組成。

虽然如此，这些分析对茧絲蛋白質的結構，說明許多問題，因此对我們的帮助是很大的。

(三) 蚕体中組成茧絲的氨基酸来源

茧絲的主要組成部分是蛋白質，而蛋白質既是由氨基酸組成的，那么蚕儿絹絲腺中液状絹的氨基酸来源如何？怎样变为茧絲蛋白質的呢？桑蚕和其他动物一样，从飼料中攝取它体内所需要的各項成分，桑蚕的唯一飼料是桑叶，經過消化后，分解为各种氨基酸和其他物质。就蛋白質來說，这些分解出来的氨基酸，再在蚕体内經過酶的轉化，合成而变为各种类型的氨基酸，再从这些氨基酸合成各种需要的蛋白質。另一方面，从桑叶中的非蛋白質，如由糖及脂肪酸代謝产生的酮酸，經轉氨作用而成氨基酸，所以蚕絲的成分与飼料有着密切的关系。例如野蚕茧絲的氨基酸組成，由于飼料的不同，因而与桑蚕絲不相一致。茲就不同种类的天然茧絲的絲蛋白質的氨

氨基酸含量比較如下:

天然絲种类	氨基酸含量
桑蚕絲蛋白質(欧洲种)	44.4%
桑蚕絲蛋白質(中国种)	37.5%
柞蚕絲蛋白質(印度种)	9.5%
柞蚕絲蛋白質(中国种)	19.1%
蜘蛛絲蛋白質(馬太史加种)	35.13%

表 2 桑蛋白质和茧絲蛋白质的
氨基酸含量比較

氨基酸	桑 叶 以 毫克/克干量表示	茧纖維以%表示
乙氨酸	12.1	33.6
丙氨酸	10.4	25.0
缬氨酸	14.3	8.2
亮氨酸	19.6	1.0
异亮氨酸	12.6	1.5
精氨酸	10.4	1.7
天门冬氨酸	21.0	5.5
谷氨酸	23.0	2.1
組氨酸	6.9	0.7
賴氨酸	15.0	1.2
蛋氨酸	3.3	0.2
苯丙氨酸	10.9	1.1
脯氨酸	11.0	0.5
絲氨酸	12.3	16.0

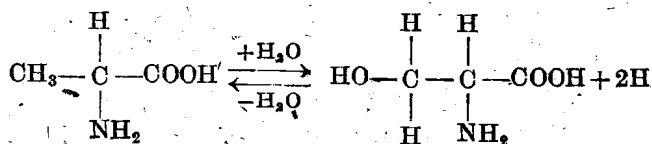
桑蛋白质和茧絲蛋白质的氨基酸含量可从表 2 得知。

从表 2 看出, 桑叶中的天门冬氨酸、谷氨酸、亮氨酸是比較多, 但在茧絲纖維中, 則乙氨酸、丙氨酸、絲氨酸是它的主要組成部分。那么桑叶中分解出来这些重要氨基酸如何变为茧絲所需要的氨基酸呢? 据近代生物化学研究的結果, 蚕体内的氨基酸經两种方式合成的:

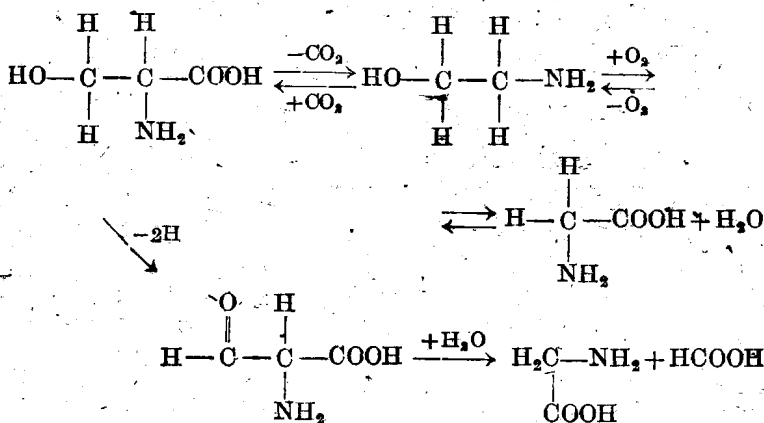
1. 由氨基酸轉变成新的氨基酸

氨基酸在生物体内可以相互轉变, 例如: 甘氨酸和絲氨酸的相互轉变、丙氨酸和絲氨酸的相互轉变已經証实了。它們的轉变过程如下:

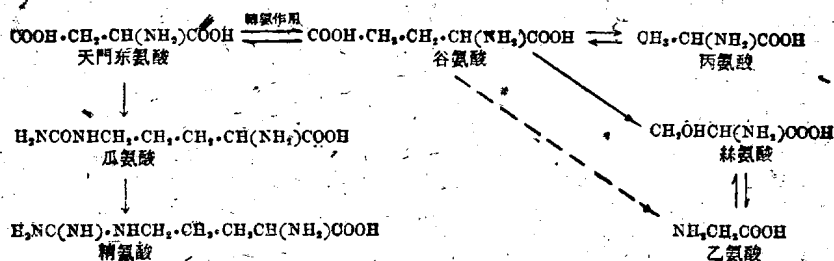
(1) 丙氨酸和絲氨酸的互变过程:



(2) 乙氨酸和絲氨酸的互变过程:

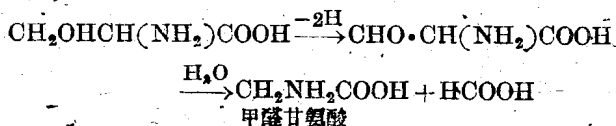


根据近来应用合同位素 N^{15} 或碳追踪原子的研究, 阐明生物体内氨基酸的转化情况如下:

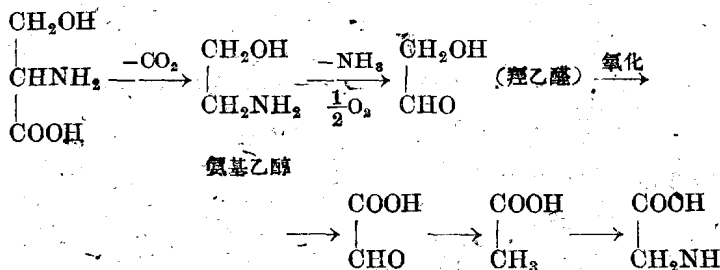


絲氨酸变为乙氨酸的化学过程可能有两条道路:

(1) 如脱氢加水, 其反应如下:



(2) 如絲氨酸脫羧, 变为氨基乙醇, 再通过乙醛酸而变为甘氨酸:



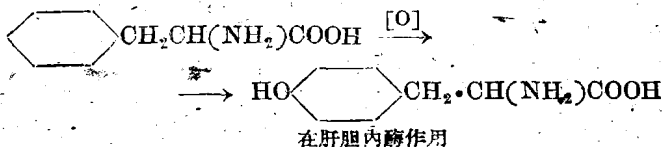
根据蚕体生化实验报告, 更能证明氨基酸的在蚕体内转化情况, 现以五龄期中蚕体内合成的乙氨酸量为例。

乙氨酸(毫克/1条蚕)

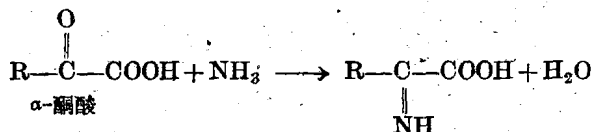
	雄(♂)	雌(♀)
五龄期蚕体内乙氨酸含量	4.2 毫克	5 毫克
五龄期中摄取桑叶的乙氨酸量	24.3 毫克	24.9 毫克
五龄期中排泄物中的乙氨酸含量	7.0 毫克	7.3 毫克
茧丝中的乙氨酸含量	95.0 毫克	70.0 毫克
蛹体中的乙氨酸含量	5.5 毫克	10.0 毫克
蚕体内合成的乙氨酸量(107.5—28.5)	79.00 毫克	57.3 毫克(87.3—30)
蚕体内乙氨酸的合成百分率 = $\frac{79.0}{107.5} \times 100 = 73\%$	$\times 100 = 73\%$	$\frac{57.3}{87.31} \times 100 = 65\%$
平均合成乙氨酸百分率 = $\frac{73\% + 65\%}{2} = 69\%$		

蚕体的乙氨酸除桑叶供给外, 约有 73% 是在体内合成的, 其他氨基酸亦有相似的情况。根据应用同位素 C^{14} 的追踪研究, 证实了由桑叶吸取苯丙氨酸转化为酪氨酸, 在蚕儿五龄第七天的绢丝腺及液状绢中有大量的酪氨酸。

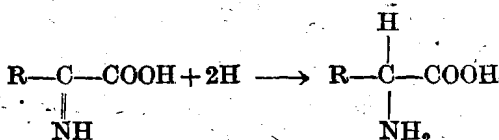
苯丙氨酸变为酪氨酸的反应如下:



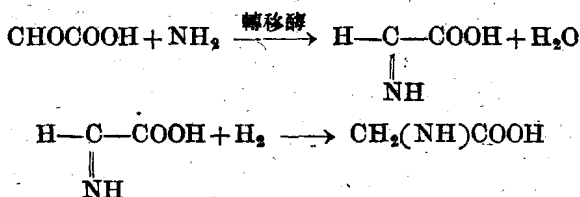
2. 由 α -酮酸或乙醛酸經还原性氨基化作用成氨基酸。首先 α -酸与 NH_3 作用生成亚氨基酸:



並氨基酸被还原即成 α -氨基酸:



乙醛酸經移酶化和还原后，即变为 α -氨基酸：



轉移酶在蚕的絲腺和消化管中含量特別多。

- 蚕儿从飼料中直接的或間接的得到 17 种不同的氨基酸。这許多氨基酸以各种不同的方式結合成氨基酸的复杂鏈，即所謂微分子結構。各个微分子相互結合而成复杂的巨大的茧絲蛋白质分子。那末茧絲蛋白质怎样分解为个别氨基酸？怎样把这許多氨基酸一一分离而进行分析呢？因此要了解茧絲蛋白质的复杂結構，必須經過茧絲的水解和水解液的分析。

(四) 苧絲的水解

酸、碱、酶都可以水解茧丝蛋白质，但各有其优缺点，其中以酸的水解为最好。

大多数的氨基酸(色氨酸、酪氨酸除外)在水解沸酸液中是稳定的,所起的破坏作用极微,并且酸液水解可避免外消作用,得到